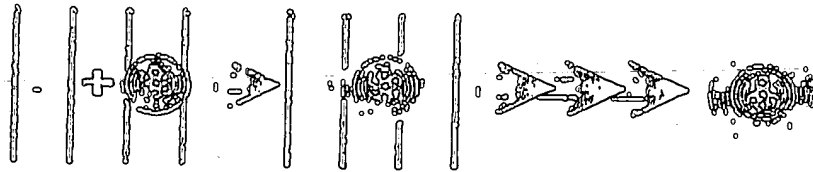


Attachment B

Hans Uhlemann · Lothar Mörl

Wirbelschicht- Sprühgranulation



Springer

VDA

Dr.-Ing. Hans Uhlemann
Fontanestraße 56
42657 Solingen

Professor Dr.-Ing. habil. Lothar Mörl
Institut für Apparate- und Umwelttechnik
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
39016 Magdeburg

ISBN 3-540-66985-x Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Die deutsche Bibliothek - cnp-Einheitsaufnahme

Uhlemann, Hans: Wirbelschicht-Sprühgranulation / Hans Uhlemann ; Lothar Mörl. - Berlin ; Heidelberg ; New York ; Barcelona ; Hongkong ; London ; Mailand ; Paris ; Singapur ; Tokio : Springer, 2000 (VDI-Buch)

ISBN 3-540-66985-x

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Springer-Verlag ist ein Unternehmen der Fachverlagsgruppe BertelsmannSpringer
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000
Printed in Germany

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI, VDE) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Einbandgestaltung: Struve & Partner, Heidelberg
Satz: Reproduktionsfertige Vorlage der Autoren

Gedruckt auf säurefreiem Papier SPIN: 10757049 68/3020 - 5 4 3 2 1 0

10 2 Herstellung, Nutzen und Charakterisierung körniger Strukturen

wie groß das Porenvolumen insgesamt ist und welchen Anteil die verschiedenen Porenradialen an dem gesamten Porenvolumen haben (weitere Informationen s. Kap. 6.2.6.4).

2.2.3

Innere Oberfläche

Die bisherigen Betrachtungen beschränkten sich auf die äußere Oberfläche der Partikel ohne Berücksichtigung der Poren und Rauigkeiten. Sie beträgt beispielsweise bei Partikeln mit 500 µm Durchmesser und 1,5 g/cm³ scheinbarer Dichte 8·10⁻⁴ m²/g. Bei pharmazeutischen Anwendungen, bei Adsorbentien u.ä. sind jedoch die Gasen zugänglichen, oft sehr großen inneren Oberflächen von entscheidender Bedeutung. Zur Orientierung über die Größenordnung innerer Oberflächen dienen folgende Werte:

- Granulate, erzeugt durch Wirbelschicht-Sprühgranulation beispielsweise nach [P14] haben eine innere Oberfläche von 1 bis 6 m²/g,
- für Aktivkohle liegen die Werte zwischen 1000-5000 m²/g.

Gemessen werden diese Oberflächen über die Adsorption von Gasen, üblicherweise von Stickstoff (weitere Informationen s. Kap. 6.2.3). Da der spezifische Gasbedarf für die Bedeckung der inneren Oberfläche mit einer Moleküllschicht bekannt ist, kann aus der zu messenden, insgesamt adsorbierten Gasmenge auf die Größe der bedeckten Oberfläche geschlossen werden. Auf Brunauer, Emmet und Teller geht das Auswerteverfahren der Meßergebnisse zurück, weswegen man auch von der BET-Methode spricht [268].

2.3

Herstellungsmethoden

Für die Erzeugung grober Partikel bieten sich zahlreiche Verfahren an, wie Bild 2-4 zeigt. Sie unterscheiden sich nach dem Ausgangszustand des Produktes, aber auch nach den Mechanismen der Körnerzeugung. Methoden, bei denen es – wie bei der Suspensions- und Emulsionspolymerisation – zu einer stofflichen Änderung kommt, sind in dieser Zusammenstellung nicht berücksichtigt.

Bei der aufbauenden Herstellung körniger Strukturen ergibt sich die Partikelgröße und -größenverteilung als Ergebnis von Prozessen, die mit der Vorlage oder Bildung von Keimen beginnen und sich mit einem Partikelwachstum nach verschiedenen Mechanismen (Agglomeration, Beschichtung etc.) fortsetzen, wobei dem Partikelwachstum Bruch und Abrieb entgegengesetzt sind. Im stationären Zustand sind die verschiedenen Mechanismen im Gleichgewicht.

Daneben gibt es – ausgehend von pumpfähigen Flüssigkeiten (Lösungen, Schmelzen, Suspensionen) – auch Prozesse, bei denen Tropfen gebildet und anschließend durch Kühlung oder Trocknung verfestigt werden. Größe und Größenverteilung der so gebildeten Partikel werden im wesentlichen von dem tropfen-erzeugenden Organ bestimmt.

zu
gro-hart durch:
-weich durch:

durch Zusatz
-Elektrolyten
der elektrostatische
Koagulation
-Polymeren 2
Flockung
-nicht mit Su
mischbarer, l
hilfsflüssige
Kapillarkräfte
Umnetzung:

Bild 2-4 1

Die Aus
sich zunäc
aber auch,
zeugten Pa
aller Regel
Fällen ist c
lierung der
Herstellung
torischen F
rung hat et

2.4

Herstell

Am Ende
Reinigungs
daß die Wi
kann.

Die Kris
des Produk
stigt, wenn
reinigung
ist sie den

strukturen

die verschiedenen
Informationen s.

re Oberfläche der
Sie beträgt bei-
g/cm³ scheinbarer
Adsorbentien u.ä.
Oberflächen von
ordnung innerer

spielsweise nach

1 Gasen, üblicher-
la der spezifische
r Molekülschicht
Gasmenge auf die
lauer, Emmet und
weswegen man

erfahren an, wie
nd des Produktes,
u, bei denen es –
einer stofflichen
sichtigt
sich die Partikel-
der Vorlage oder
chstum nach ver-
fortsetzen, wobei
i. Im stationären

eiten (Lösungen,
gebildet und an-
Größe und Grö-
von dem tropfen-

2.4 Herstellung von Partikeln aus flüssigem Produkt

11

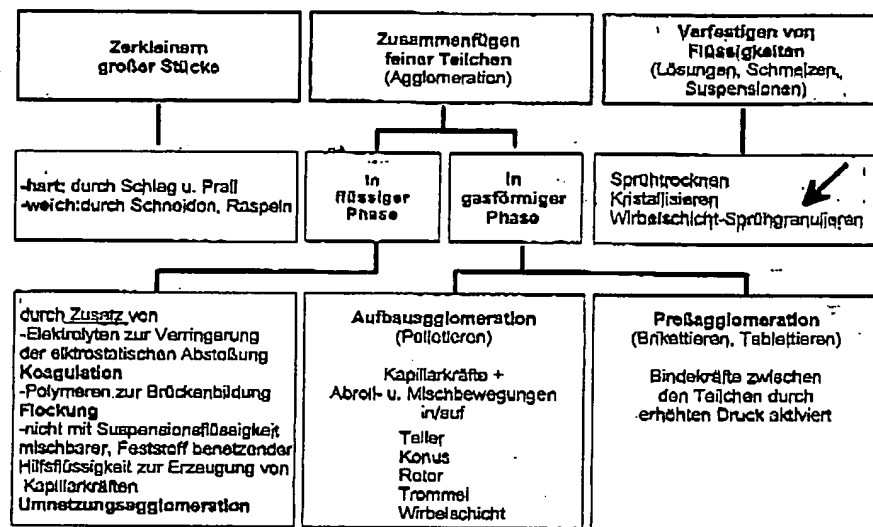


Bild 2-4 Methoden der Herstellung von körnigem Gut (aus [347])

Die Auswahl des geeigneten aus der Vielzahl der möglichen Verfahren richtet sich zunächst nach dem Ausgangszustand des Produktes. Ebenso wesentlich ist aber auch, daß sich die Eigenschaften der mit den verschiedenen Verfahren erzeugten Partikel zum Teil erheblich unterscheiden. So ist der Auswahlprozeß in aller Regel eine langwierige und kostspielige Optimierung (s. Kap. 15). In vielen Fällen ist der Spielraum für Optimierungen dadurch erweitert, daß durch Formulierung der Hauptkomponente Zuschlagstoffe zugesetzt werden, die einerseits die Herstellung der körnigen Struktur erleichtern und die andererseits die applikatorischen Eigenschaften der gebildeten Partikel verbessern sollen. Die Optimierung hat etwa die in Bild 2-5 dargestellten Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

2.4

Herstellung von Partikeln aus flüssigem Produkt

Am Ende vieler chemischer Produktionen (Bild 2-6) stehen nach verschiedenen Reinigungsschritten schließlich Kristallisation und Trocknung. Es ist zu erkennen, daß die Wirbelschicht-Sprühgranulation ggfs. mehrere Verfahrensschritte ersetzen kann.

Die Kristallisation ist selbst ein Teil der Reinigungsprozeduren. Eine Reinigung des Produktes kann die Wirbelschicht-Sprühgranulation nicht leisten. Sie verfestigt, wenn es das Verfestigungsverhalten zuläßt, das Produkt mit seinen Verunreinigungen. Wenn eine fast vollständige Reinigung des Produktes erwartet wird, ist sie demzufolge keine Alternative zur Kristallisation. Nur in den Fällen, in

12 2 Herstellung, Nutzen und Charakterisierung körniger Strukturen

denen auch verunreinigte Produkte akzeptabel sind, kann die Wirbelschicht-Sprühgranulation, ggfs. in Kombination mit Reinigungsschritten, die Kristallisation ersetzen. In Kap. 16.3 ist das am Beispiel von Zitronensäure für technische Anwendungen beschrieben.

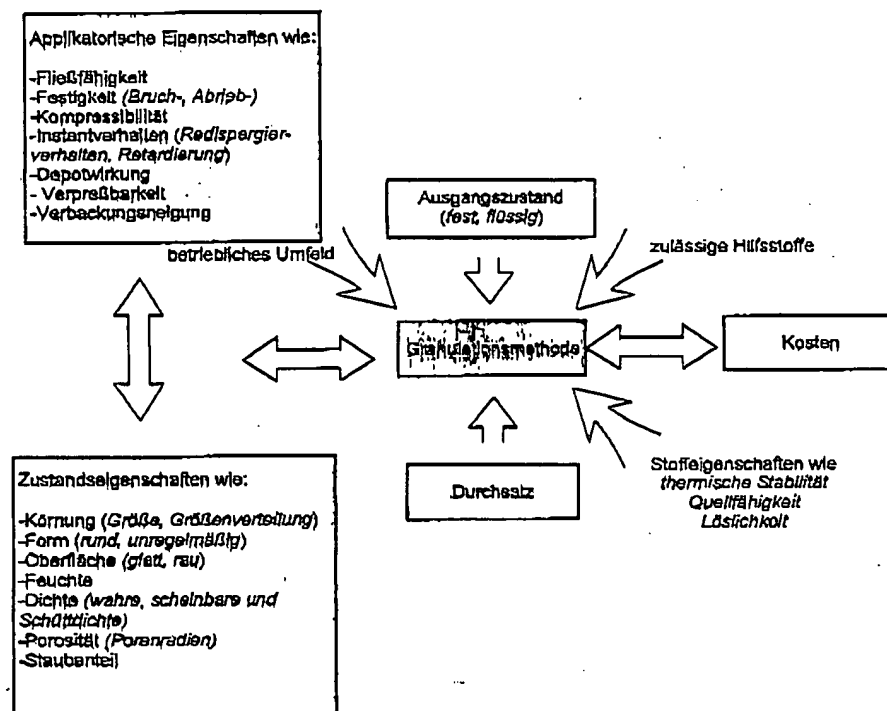


Bild 2-5 Auswahl der Körnungsmethode

Das Erstarren von Schmelzen auf Kühlwalzen oder Pastellierwalzen ist ebenso der Wirbelschicht-Sprühgranulation immer dann vorzuziehen, wenn die Produktform für den Anwendungsfall akzeptabel ist. Diese Verfahren sind einfacher und billiger.

Die Wirbelschicht-Sprühgranulation ist vielmehr nur mit den im folgenden näher beschriebenen Verfahren zu vergleichen. Sie sind auch für Suspensionen geeignet, wie sie nach Synthese oder nach Naßmahlung anfallen. Ihr Kennzeichen ist das Zerteilen einer dünnflüssigen bis pastösen, pumpfähigen Flüssigkeit über Zertropfen oder Verdüsen und das anschließende Verfestigen der Tropfen in einem Gasraum durch Kühlen oder Trocknen zu Partikeln. Dabei bestimmen in der Regel Größe und Größenverteilung der gebildeten Tropfen die Größe und Größenverteilung der entstehenden Partikel. Davon abweichend liefert die Kombi-

nation von Sprüh-Spray Drying breiten Größe etwas ausführlich

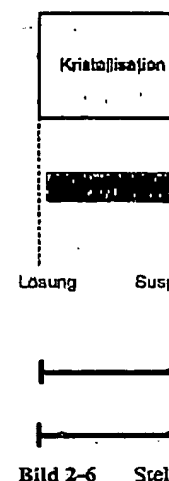


Bild 2-6 Stetig

Tropfen we-mungsgeschw-lich den Zerf-tropfen sind f-Geschwindigh-Einfluß von T-durch Anfang-schwingunger-lung der umg-Tropfen, die t-der Wirkung-schließlich w-schwindigkeit-Bei weiter-Zerplatzen de-ben"). Dabei

Strukturen

2.4 Herstellung von Partikeln aus flüssigem Produkt

13

die Wirbelschicht-
ten, die Kristalli-
ture für technische

nation von Sprühtrocknung mit integrierter Agglomeration (bekannt als „Fluidized Spray Drying“, kurz FSD [67]) unregelmäßig geformte Agglomerate in einer breiten Größenverteilung. Auf diese Technik wird am Schluß dieses Kapitels etwas ausführlicher eingegangen.

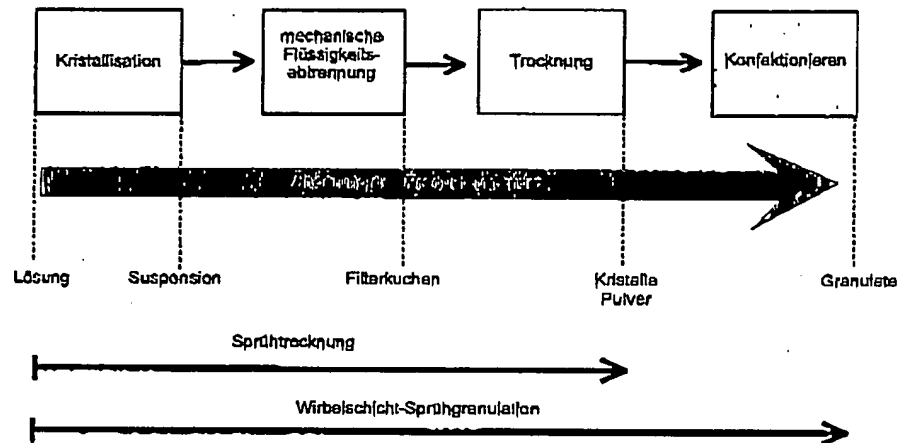


Bild 2-6 Stellung der Wirbelschicht-Sprühgranulation in einem chemischen Prozeß

Tropfen werden über Bohrungen in Lochplatten oder Düsen erzeugt. Die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in den Bohrungen bestimmt ganz wesentlich den Zerfall der Flüssigkeit in Tropfen (s. Bild 2-7). Beim langsamen Abtropfen sind Schwerkraft und Oberflächenspannung bestimmend. Mit steigender Geschwindigkeit verliert die Schwerkraft an Bedeutung. Es bildet sich unter dem Einfluß von Trägheits- und Zähigkeitskräften ein Faden aus, der beim Zertropfen durch Anfangsstörungen an der Bohrung zu achsensymmetrischen Oberflächenschwingungen angeregt wird. Beim Zerwellen ergibt sich durch die Kräfteverteilung der umgebenden Gasphase ein Flattern des Strahles. Der Strahl zerfällt in Tropfen, die bei höherer Relativgeschwindigkeit zwischen Tropfen und Gas unter der Wirkung von Reibungskräften und Staudruck deformiert, eingeschnürt und schließlich weiter zerteilt werden. Das verbreitert mit zunehmender Austrittsgeschwindigkeit das Tropfengrößenspektrum.

Bei weiterer Steigerung der Geschwindigkeit tritt die Tropfenbildung durch Zerplatzen des Strahles unmittelbar nach Verlassen der Bohrung ein („Zerstäuben“). Dabei entstehen Tropfen sehr unterschiedlicher Größe.

walzen ist ebenso
enn die Produkt-
ind einfacher und

en im folgenden
für Suspensionen
Ihr Kennzeichen
Flüssigkeit über
der Tropfen in
bei bestimmen in
a die Größe und
iefert die Kombi-

ige Hilfsstoffe

> Kosten

igenschaften wie
rische Stabilität
verträglichkeit
Löslichkeit

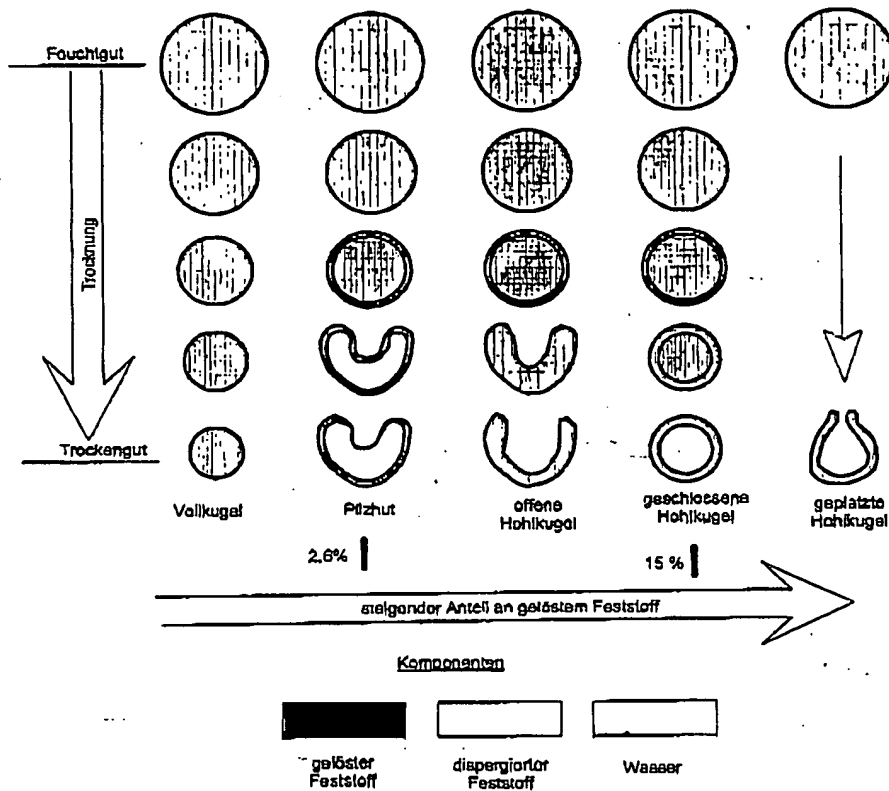


Bild 2-12 Übersicht über die Morphologie sprühtrockneter Partikel nach Bütiker [43] und [44]. Die Morphologie wurde gefunden für das Stoffpaar unlösliche Kreide / lösliches Ligninsulfon-Na-Salz „Polyfon-O“ in Wasser.

Seit einigen Jahren wird die Sprühtrocknung auch zweistufig durchgeführt (s. Bild 2-13). Die 2. Stufe ist ein Fließbett, das entweder dem Sprühturm nachgeschaltet oder in ihn integriert sein kann. Sie dient entweder der Kühlung, der Nachtrocknung oder der Kornvergrößerung. Die Nachschaltung ist nicht praktikabel, wenn das Produkt infolge hoher Restfeuchte zur Klumpenbildung und Anbackungen im Austrittsbereich des Trockners neigt. Bei diesem Produktverhalten empfiehlt sich ein integriertes Fließbett.

In Bild 2-14 sind Oberflächen und Bruchflächen von Partikeln dargestellt, die mit den konkurrierenden Verfahren erzeugt wurden. Alle Partikel sind aus einer Suspension mit teilweiser Löslichkeit des Feststoffes hergestellt:

- Die hier da
- Partikel au
- Das durch
- und -wie ü

Es zeigt si
Sprühgranulat
flüssiges Aus
und -größe s
chieden. Die
Verfahren. Hi
beispielsweise

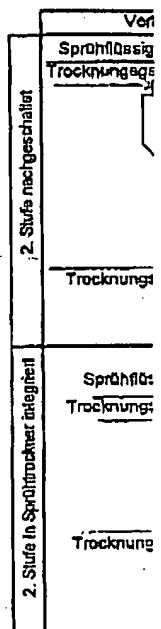


Bild 2-13 Bei allen anderen K

2.4 Herstellung von Partikeln aus flüssigem Produkt

21

- Die hier dargestellten sprühtrockneten Partikel sind innen hohl.
- Partikel aus einem Sprühtrockner, in den ein Fließbett (FSD) integriert ist, sind regellos verklebte, u. U. hohle Kugeln.
- Das durch Wirbelschicht-Sprühgranulation erzeugte Partikel ist nahezu rund und -wie üblich- kompakt.

Es zeigt sich, daß die Konkurrenz von Sprühtrocknung und Wirbelschicht-Sprühgranulation im wesentlichen nur in Bezug auf ihre Fähigkeit beruht, flüssiges Ausgangsprodukt weiterverarbeiten zu können. Partikelform, -aufbau und -größe sind hingegen, abgesehen von einigen Übergangsbereichen, verschieden. Die unterschiedlichen Partikeleigenschaften begründen den Einsatz der Verfahren. Hierauf wird noch an anderen Stellen des Buches hingewiesen. Siehe beispielsweise Kap. 16.

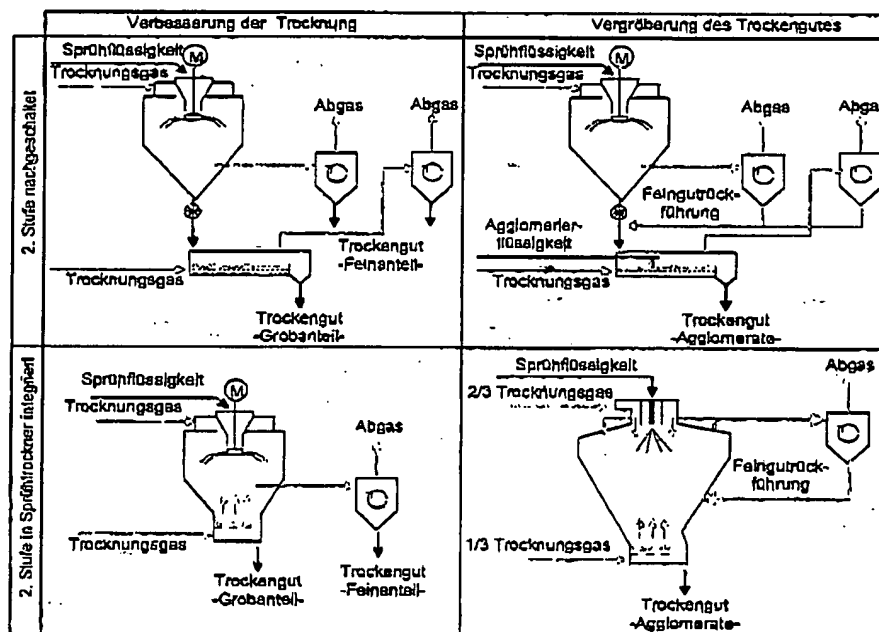


Bild 2-13 Neuere Techniken beim Sprühtrocknen nach [80]. Rechts unten FSD-Technik. Bei allen anderen Konzepten handelt es sich um umgerüstete Trockner mit Scheibenzerstäuber

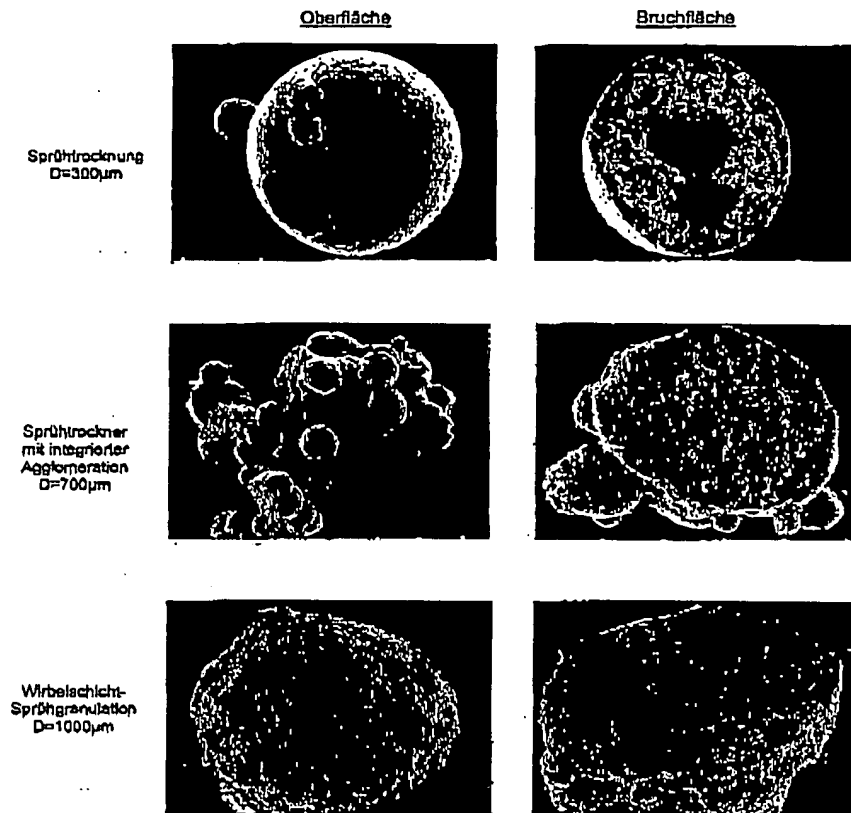


Bild 2-14 Einfluß des Herstellverfahrens auf die Partikelstruktur (die Partikel sind hergestellt aus Suspensionen mit gelösten Komponenten) [347]

3 Wesen

3.1 Allgemeine

Um Partikel festigen zu können, in einem zugänglichen ausreichen die Partikel getragen werden müssen. In (gelockert, seiner Flut

Druckverlust Δp_{sch}

fest

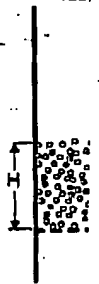


Bild 3-1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.